

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

A-E

(11)Publication number : 10-251990

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

D21H 17/28  
D21H 17/37

(21)Application number : 09-067367

(71)Applicant : ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1997

(72)Inventor : OSADA TADASHI  
NAGANO HITOSHI  
KOTAKI TAKASHI

## (54) ADDITIVE FOR PAPER MAKING AND PRODUCTION OF PAPER OR CARDBOARD PAPER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a paper or a cardboard paper excellent in paper strength by adding an additive for paper making, obtained by blending starches containing phosphoric acid group with a (meth)acrylamide derivative containing phosphoric acid group, into a pulp slurry.

**SOLUTION:** This method for preparing an additive for paper making, it to blend 50-98wt.% starches containing phosphoric acid group such as a urea phosphoric acid ester starch liquid based on its solid portion with 50-2wt.% (meth)acrylamide derivative containing phosphoric acid group, obtained by copolymerizing (meth)acrylamide with 1-20mol% monomer containing phosphoric acid group such as mono [2-(meth)acyloyloxyethyl] acid phosphate based on its solid portion to obtain the additive for the paper making, having 100-20000cps viscosity (at 25° C) in the case of having 10wt.% concentration of the mixed liquid. The additive is added to a pulp slurry for obtaining a paper or a cardboard paper having an extremely marked paper strength reinforcing effect.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251990

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

D 2 1 H 17/28

D 2 1 H 3/28

17/37

3/38

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-67367

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月4日

(71) 出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72) 発明者 長田 正

大阪市城東区今福3丁目4番33号荒川化学  
工業株式会社研究所内

(72) 発明者 長野 仁

大阪市城東区今福3丁目4番33号荒川化学  
工業株式会社研究所内

(72) 発明者 小滝 隆司

大阪市城東区今福3丁目4番33号荒川化学  
工業株式会社研究所内

(54) 【発明の名称】 製紙用添加剤および紙または板紙の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 澱粉糊液の状態で長期の保存安定性を有し、かつ澱粉本来の優れた紙力増強効果等を維持できる製紙用添加剤を提供すること。

【解決手段】 (A) リン酸基を含有する澱粉類および (B) リン酸基を含有するポリ (メタ) アクリルアミド誘導体を含有する混合液からなる製紙用添加剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) リン酸基を含有する澱粉類および (B) リン酸基を含有するポリ (メタ) アクリルアミド誘導体を含有する混合液からなる製紙用添加剤。

【請求項 2】 (A) リン酸基を含有する澱粉類と (B) リン酸基を含有するポリ (メタ) アクリルアミド誘導体の固形分比率が、(A) 50～98 重量%に対し、(B) 50～2 重量%である請求項 1 記載の製紙用添加剤。

【請求項 3】 混合液の濃度 10 重量%における粘度 (25℃) が 100～20000 cps である請求項 1 または 2 記載の製紙用添加剤。

【請求項 4】 (A) リン酸基を含有するポリ (メタ) アクリルアミド誘導体が、単量体の総モル和に対し、リン酸基を有する単量体構成単位を 1～20 モル%含有するものである請求項 1、2 または 3 記載の製紙用添加剤。

【請求項 5】 パルプスラリーに、請求項 1～4 記載の製紙用添加剤を添加した後に抄紙することを特徴とする紙または板紙の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、製紙用添加剤および紙または板紙の製造方法に関する。本発明の製紙用添加剤は、抄紙用澗水剤、紙力増強剤、填料歩留剤、サイズ定着剤等として利用できる。特に、本発明の製紙用添加剤は、紙力増強剤として高い紙力向上効果を有する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、紙力増強剤として澱粉類が使用されている。多くの場合、澱粉類は糊化して糊液の形態でパルプスラリーに添加されている。しかし、澱粉糊液は保存安定性が悪い、糊液が経時的にゲル化したり離水する老化といわれる劣化現象を起こすという問題点がある。そのため、所望の紙力効果が得られないだけでなく、オンサイトで澱粉粉末を糊化する必要があり、製紙会社の生産性低下、作業性悪化をもたらしている。

【0003】これら問題点を解決すべく、澱粉糊液に界面活性剤を加えることなどにより製品形態として糊液の状態での保存安定性を改良する試みがなされている。しかし、界面活性剤の添加により澱粉糊液の保存安定性を改善したものは、本来的に澱粉が有する紙力効果が低下し、保存安定性と紙力効果を両立させたものは未だ見出されていない。また、澱粉にアクリルアミドをグラフト重合するなどの検討も行われているが、澱粉の配合比率が高い場合には、やはり澱粉糊液の保存安定性と紙力効果を両立出来ていないといえず、前記問題点を解決するに至っていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、澱粉糊液の状態での長期の保存安定性を有し、かつ澱粉本来

の優れた紙力増強効果等を維持できる製紙用添加剤を提供することを目的とした。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、リン酸基を含有する澱粉糊液に、リン酸基を含有するポリ (メタ) アクリルアミド誘導体を混合して得られる水溶性または水分散性の澱粉糊液が、前記課題を解決することをことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、(A) リン酸基を含有する澱粉類および (B) リン酸基を含有するポリ (メタ) アクリルアミド誘導体を含有する混合液からなる製紙用添加剤、さらには、パルプスラリーに、前記製紙用添加剤を添加した後に抄紙することを特徴とする紙または板紙の製造方法に関する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】(A) リン酸基を含有する澱粉類としては、馬鈴薯デンプンのようにもともとリン酸基を含有しているもの、または小麦、米、トウモロコシ、タピオカ等の生澱粉、デキストリンや酸化澱粉等を変性した尿素燐酸エステル澱粉等のリン酸基を導入したものなどを使用できる。本発明では、これら (A) リン酸基を含有する澱粉類のなかでも、粘度 (濃度が 10 重量%になるように糊化し冷却後 25℃で直ちに測定した粘度) が 100 cps 以上を示すものを使用するのが紙力増強効果の点で好ましい。また粘度が 20000 cps 以下を示すものを使用するのが、(B) リン酸基を含有するポリ (メタ) アクリルアミドと混合した混合液をパルプスラリーへ送液する際における作業性などの点で好ましい。

【0008】(B) リン酸基を含有するポリ (メタ) アクリルアミド誘導体とは、(メタ) アクリルアミドを主成分として重合して得られた重合体であって、当該重合体中にリン酸基を含有するものをいう。かかる重合体におけるリン酸基を有する単量体構成単位の含有量は、当該重合体を構成する単量体の総モル和に対し、1 モル%程度以上とするのが、(A) リン酸基を含有する澱粉類との混合後の保存安定性を改善するうえで好ましい。また紙力効果を考慮すれば 20 モル%程度以下とするのが好ましい。

【0009】(B) リン酸基を含有するポリ (メタ) アクリルアミド誘導体の製法は、特に制限されず、たとえば、ポリ (メタ) アクリルアミド誘導体に適宜選択した変性方法によりリン酸基を導入する方法や、(メタ) アクリルアミドとリン酸基含有単量体を共重合する方法などを採用できる。リン酸基の導入の容易さから、(メタ) アクリルアミドとリン酸基含有単量体を共重合する方法が好ましい。以下、(メタ) アクリルアミドとリン酸基含有単量体を共重合する方法について説明する。

【0010】(メタ) アクリルアミドとは、アクリルア

ミドおよび／又はメタクリルアミドをいい、これらを単独使用あるいは併用できるが、経済性の面からはアクリルアミドを単独使用するのがよい。

【0011】リン酸基含有単量体の具体例としては、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートホスフェート、2-（（ジエトキシフオスフィル）オキシ）エチル（メタ）アクリレート、ビス（（メタ）アクロイルオキシエチル）ハイドロゲンフオスフェート、モノ（2-（メタ）アクロイルオキシエチル）アシッドフオスフェート、ジフェニル-2-（メタ）アクロイルオキシエチルホスフェート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクロイルホスホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸や、これらのアルカリ金属塩等があげられる。

【0012】（メタ）アクリルアミドとリン酸基含有単量体を共重合する場合、その使用割合は、通常、単量体の総モル和に対し、（メタ）アクリルアミド80～99モル%程度、リン酸基含有単量体1～20モル%程度である。

【0013】また、本発明の（B）リン酸基を含有するポリ（メタ）アクリルアミド誘導体としては、前記（メタ）アクリルアミドおよびリン酸基含有単量体に加え、①リン酸基含有単量体以外のアニオン性単量体、②カチオン性単量体、③その他共重合可能な単量体を共重合したものを適宜に使用できる。

【0014】①リン酸基含有単量体以外のアニオン性単量体としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び／又はその塩、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸；またはこれら各種有機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の塩があげられる。また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホン酸および／又はその塩、たとえばビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の有機スルホン酸；またはこれらのナトリウム塩、カリウム塩等もあげられる。これらアニオン性単量体の使用量は、単量体の総モル和に対し、0～10モル%程度が好ましい。10モル%を超えるとリン酸基の特性を妨害するためか、澱粉類と混合した液の安定性改善効果が十分ではない。

【0015】②カチオン性単量体としては、（C）N，N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミドおよび／またはN，N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートなどの第3級アミノ基含有単量体、たとえば、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなど；それらの塩酸、硫酸、酢酸などの無機酸塩もしくは有機酸塩、またはメチルクロライド、

ベンジルクロライド、ジメチル硫酸、エピクロロヒドリンなどの四級化剤との反応によって得られる第四級アンモニウム塩含有単量体などがあげられる。これらのカチオン性単量体を使用することにより、抄造pHが中性あるいは弱酸性の紙製造に対して紙力増強剤として使用する際、より高い紙力効果を付与することができる。カチオン性単量体の使用量は、重合体を構成する単量体の総モル数のうち、0～15モル%が好ましい。15モル%を超えて使用してもさらに紙力効果の向上は認められず、経済的でもない。

【0016】③共重合可能なその他の単量体としては、架橋性単量体、連鎖移動性置換基などがある。架橋性モノマーとしては、たとえば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジアリルアミン、N-メチロールアクリルアミド等の2官能性単量体、トリアリルイソシアネート、N，N-ジアリルアクリルアミド等の3官能単量体、テトラアリルオキシエタン等の4官能性単量体があげられる。連鎖移動性置換基を有する単量体としてはアリル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジメチルアクリルアミド等があげられる。架橋性モノマー、連鎖移動性置換基を有する単量体等を使用する場合、その使用量は、単量体の総モル和に対し通常5モル%程度以下、好ましくは2モル%以下である。5モル%を超える場合には得られる共重合体がゲル状となり好ましくない。

【0017】また、③共重合可能なその他の単量体としては、たとえば、t-オクチルアクリルアミド等のN置換（メタ）アクリルアミド類、（メタ）アクリル酸、マレイン酸等のアニオン性モノマーとアルコールとのエステル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、イソプロピルアクリルアミド、酢酸ビニル、 $\alpha$ -オレフィン等があげられる。これらその他の単量体の使用量は、単量体の総モル和に対し30モル%程度以下が好ましい。30モル%を超える場合には、十分な紙力効果を有する紙が得られ難い。

【0018】なお、①リン酸基含有単量体以外のアニオン性単量体、②カチオン性単量体、③その他共重合可能な単量体を共重合して（B）リン酸基を含有するポリ（メタ）アクリルアミド誘導体する場合にも、リン酸基含有単量体の使用量は重合体を構成する単量体成分の総モル和に対して1～20モル%程度である。また、所望の紙力向上効果を得るには、（メタ）アクリルアミドの使用量は、重合体を構成する単量体成分の総モル和に対して、50モル%以上使用するのが好ましい。

【0019】前記単量体を、共重合して、本発明の（B）リン酸基を含有するポリ（メタ）アクリルアミド誘導体を得る方法は、従来公知の各種方法を採用できる。例えば、所定の反応容器に前記所定量の単量体および水を仕込み、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等

の過硫酸塩、またはこれらと亜硫酸水素ナトリウムのごとき還元剤とを組み合わせた形のレドックス系重合開始剤あるいはアゾ系開始剤等の通常のラジカル重合開始剤を加え、攪拌下、加温することにより本発明の(B)リン酸基を含有するポリ(メタ)アクリルアミド誘導体水溶液を得ることができる。

【0020】本発明の(B)リン酸基を含有するポリ(メタ)アクリルアミド誘導体の重量平均分子量は、所望の紙力効果を得るには10万以上のものが好ましい。また重量平均分子量は、水溶液が高粘性とならず(A)リン酸基を含有する澱粉類と混合する際の生産性の点から500万以下とするのが好ましい。

【0021】前記(A)リン酸基を含有する澱粉類と(B)リン酸基を含有するポリ(メタ)アクリルアミド誘導体との混合比率は、その混合液の保存安定性、紙力効果が改善されることを考慮し、また紙を再利用する再の再離解性が良く、低コストであるといった澱粉類の特長を保持できるように十分考慮して決定する。通常は、固形分比率で、(A)リン酸基を含有する澱粉類50～98重量%程度に対し、(B)リン酸基を含有するポリ(メタ)アクリルアミド誘導体2～50重量%の比率で混合するのが好ましい。特に得られる混合液の保存安定性の点から(B)リン酸基を含有するポリ(メタ)アクリルアミド誘導体は、5重量%以上とするのが好ましい。

【0022】(A)リン酸基を含有する澱粉類と(B)リン酸基を含有するポリ(メタ)アクリルアミド誘導体の混合方法は、均一な混合状態が達成されるかぎり、任意の方法を採用できる。たとえば、糊化した(A)リン酸基を含有する澱粉類と(B)リン酸基を含有するポリ(メタ)アクリルアミド誘導体の水溶液を攪拌装置を有する容器内で混合する方法があげられる。また、このような容器に変えてラインミキサー等を使用して混合してもよい。また、糊化前の粉末状の(A)リン酸基を含有する澱粉類と(B)リン酸基を含有するポリ(メタ)アクリルアミド誘導体の水溶液を予め混合した後、その混合液を糊化することによっても本発明の混合液を得ることができる。

【0023】混合液の粘度は特に制限されないが、混合液の濃度が10重量%となる水溶液または水分散液の粘度を25℃で測定した値が、100cps程度以上を示すものが紙力増強効果の点で好ましい。また20000cps程度以下を示すものが混合液の保存安定性に優れている点で好ましい。なお、混合液の粘度は、(A)リン酸基を含有する澱粉類の糊液粘度と(B)リン酸基を含有するポリ(メタ)アクリルアミド誘導体の水溶液の粘度の組み合わせで決まるため、当該混合液の粘度が前

記範囲に入るように混合液の調製時に適宜に調整する。

【0024】本発明の紙または板紙の製造方法は、パルプスラリーに、前記(A)リン酸基を含有する澱粉類および(B)リン酸基を含有するポリ(メタ)アクリルアミド誘導体を含有する混合液からなる製紙用添加剤を紙力増強剤として添加した後に抄紙することを特徴とするものであり、紙力増強剤として前記本発明の特定の製紙用添加剤を用いる以外は、一般的な、紙または板紙の製造方法と同様の条件を採用できる。

【0025】すなわち、紙力増強剤は通常、パルプ固形分に対し、0.1～3重量%程度(固形分)の使用割合で添加すればよい。また、紙力増強剤の添加時期は適宜に設定でき、抄紙系のpHは酸性域からアルカリ性にわたって広範囲にわたり適用することができる。また、パルプの種類、抄紙白水の種類は抄紙条件に応じて適宜決定すれば足り、サイズ剤、定着剤、填料などを適宜に配合添加できる。

【0025】

【発明の効果】本発明の製紙用添加剤は、澱粉本来の高い紙力増強効果を有し、しかも長期の保存安定性を有する。

【0026】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、部および%は特記ない場合は、いずれも重量基準による。

【0027】製造例1

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素ガス導入管を備えたフラスコに、アクリルアミド89.0部、イオン交換水900部、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート11.0部、イソプロピルアルコール1部を仕込み、窒素ガスを通じて反応系内の空気と置換した。攪拌下、70℃まで加熱し、重合開始剤として和光純薬工業(株)製アゾ系開始剤V-50を1部加え、85～90℃で180分間重合を行った後、室温まで冷却し、固形分10.3%、粘度(25℃)1800cpsのアニオン性ポリアクリルアミド誘導体の水溶液を得た。

【0028】製造例2～8

製造例1において、単量体成分の種類またはその使用量のうちいずれか少なくとも一種を表1のように変え、また所望の粘度となるよう開始剤量を変えた他は、製造例1と同様の操作を行い、アニオン性ポリアクリルアミド誘導体水溶液を得た。得られた各水溶液の性状値を表1に示す。

【0029】

【表1】

製造例	単量体組成 (モル%)				重合体性状	
	AM	アニオン性単量体		その他	固形分濃度 (%)	粘度 (cps)
		リン酸基含有単量体	その他			
1	96	PM 4	—	—	10.3	1,800
2	92	PM 8	—	—	10.1	2,550
3	85	PM 15	—	—	10.1	3,700
4	92	PM 4	AA 4	—	10.3	1,500
5	88	PM 4	—	AN 10	10.1	2,100
6	70	PM 30	—	—	10.2	4,250
7	96	—	AA 4	—	10.2	1,600
8	96	—	IA 4	—	10.3	2,300

【0030】表1中の略号はそれぞれ、AM：アクリルアミド、PM：モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、AA：アクリル酸、AN：アクリロニトリル、IA：イタコン酸を示す。

#### 【0031】製造例9

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素ガス導入管を備えたフラスコに、アクリルアミド77.2部、イオン交換水900部、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド7.5部、モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート15.2部を仕込み、硫酸を用いてpHを4～3に調整した後、窒素ガスを通じて全ての反応系内の酸素を除去した。攪拌下、60℃まで加熱し、重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.21部および亜硫酸

\* 酸水素ナトリウム0.09部を加え、85℃で120分間重合を行った後、冷却して、固形分10.3%、粘度（25℃）6900cpsの両性ポリアクリルアミド誘導体の水溶液を得た。

#### 【0032】製造例10～12

製造例9において、単量体成分の種類またはその使用量のうちいずれか少なくとも一種を表2のように変え、また所望の粘度となるよう開始剤量を変えた他は、製造例9と同様の操作を行い、両性ポリアクリルアミド誘導体水溶液を得た。得られた各水溶液の性状値も表2に示す。

#### 【0033】

##### 【表2】

製造例	単量体組成 (モル%)				重合体性状	
	AM	アニオン性単量体		カチオン性単量体	固形分濃度 (%)	粘度 (cps)
		リン酸基含有単量体	その他			
9	90	PM 6	—	AP 4	10.3	6,900
10	90	PM 6	—	DM 4	10.5	5,350
11	90	—	AA 5	AP 4	10.3	6,500
12	90	—	IA 5	AP 4	10.3	6,100

【0034】表2中、AP：ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、DM：ジメチルアミノエチルメタクリレートを示す。他は表1と同じ。

#### 【0035】製造例13

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、イオン交換水860部および尿素磷酸エステル澱粉（王子エースP340、王子コーンスターチ（株）製）140部を入れて、攪拌下に加熱して85～90℃に1時間保ち糊化を行った。冷却したのち10%硫酸にてpHが4～5になるように調整し取り出した。固形分濃度13.2%

※%、粘度（25℃）2000cpsの尿素磷酸エステル澱粉糊液を得た。

#### 【0036】製造例14、15

製造例13において、澱粉の種類を表3に示すように変え、糊液の固形分濃度を表3になるように調整した他は、製造例13と同様の操作を行い澱粉糊液を得た。得られた澱粉糊液の性状を表3に示す。

#### 【0037】

##### 【表3】

製造例	澱粉の種類	糊液性状	
		固形分濃度 (%)	糊液粘度 (cps)
13	尿素磷酸エステル澱粉	13.2	2,000
14	酸化デンプン	10.3	550
15	生澱粉（コーンスターチ）	4.2	6,000

#### 【0038】実施例1

攪拌機を備えたビーカーに製造例13の尿素磷酸エステル澱粉糊液125部、製造例1のアニオン性ポリアクリ

ルアミド誘導体水溶液40部および脱イオン水35部を秤とり、内容物が均一になるまで攪拌し、尿素磷酸エステル澱粉／アニオン性ポリアクリルアミドの混合比率

が80/20(固形分重量)の、固形分濃度10.1%、粘度(25℃)1550cpsの混合液を得た。混合液は均一白濁粘ちょうであった。

【0039】実施例2~10、比較例1~6

実施例1において、澱粉糊液もしくはポリアクリルアミド誘導体水溶液の種類を表4に示すように変え、澱粉/ポリアクリルアミド誘導体の混合比率(固形分重量)と\*

\* 固形分濃度が表4になるように使用量を調整した他は、実施例1と同様の操作を行い澱粉とポリアクリルアミド誘導体を含有する混合液を得た。得られた混合液の性状を表4に示す。

【0040】

【表4】

	混合液組成			混合液の性状(混合直後)		
	澱粉糊液 (a)	ポリアクリルアミド誘導体水溶液 (b)	混合比率 (a)/(b)	固形分濃度 (%)	粘度 (cps)	目視観察
実施例1	製造例13	製造例1	80/20	10.1	1,650	均一白濁粘ちょう
実施例2	製造例13	製造例1	80/20	10.1	1,700	均一白濁粘ちょう
実施例3	製造例13	製造例1	60/40	10.2	1,740	均一白濁粘ちょう
実施例4	製造例13	製造例2	80/20	10.1	1,800	均一白濁粘ちょう
実施例5	製造例13	製造例3	80/20	10.0	1,450	均一白濁粘ちょう
実施例6	製造例13	製造例4	80/20	10.2	1,600	均一白濁粘ちょう
実施例7	製造例13	製造例5	80/20	10.2	1,250	均一白濁粘ちょう
実施例8	製造例13	製造例6	80/20	10.1	2,180	均一白濁粘ちょう
比較例1	製造例13	製造例7	80/20	10.3	1,600	均一白濁粘ちょう
比較例2	製造例13	製造例8	80/20	10.2	1,240	均一白濁粘ちょう
比較例3	製造例14	製造例1	80/20	10.2	720	均一白濁粘ちょう
比較例4	製造例15	製造例1	80/20	4.2	5,800	均一白濁粘ちょう
実施例9	製造例13	製造例9	80/20	10.2	1,800	均一白濁粘ちょう
実施例10	製造例13	製造例10	80/20	10.2	1,950	均一白濁粘ちょう
比較例5	製造例13	製造例11	80/20	10.2	1,750	均一白濁粘ちょう
比較例6	製造例13	製造例12	80/20	10.1	1,800	均一白濁粘ちょう

【0041】(評価1:混合液の保存安定性)製造例13~15で得られた澱粉糊液、実施例1~10及び比較例1~6で得られた澱粉糊液とポリアクリルアミド誘導体を含有する混合液を、20℃の条件下に30日間放置※

※し、状態の変化を目視にて観察した。結果を表5に示す。

【0042】

【表5】

	保存安定性		
	5日後	15日後	30日後
製造例13	寒天状物発生	同左	同左
製造例14	相分離	同左	同左
製造例15	ゲル状固化	同左	同左
実施例1	均一白濁粘ちょう	同左	同左
実施例2	均一白濁粘ちょう	同左	同左
実施例3	均一白濁粘ちょう	同左	同左
実施例4	均一白濁粘ちょう	同左	同左
実施例5	均一白濁粘ちょう	同左	同左
実施例6	均一白濁粘ちょう	同左	同左
実施例7	均一白濁粘ちょう	同左	同左
実施例8	均一白濁粘ちょう	同左	同左
比較例1	均一白濁粘ちょう	寒天状物発生	同左
比較例2	均一白濁粘ちょう	寒天状物発生	同左
比較例3	均一白濁粘ちょう	沈殿物発生	相分離
比較例4	全体柔かいゲル状	ゲル状固化	同左
実施例9	均一白濁粘ちょう	同左	同左
実施例10	均一白濁粘ちょう	同左	同左
比較例5	均一白濁粘ちょう	寒天状物発生	同左
比較例6	均一白濁粘ちょう	寒天状物発生	同左

【0043】(紙の製造1)BKPをナイアガラ式ピーターにて叩解し、カナディアン・スタンダード・フリーネス(C.S.F)550mlに調整したパルプに、pH調整剤として炭酸ナトリウムを添加した後、さらに硫酸バンドを対パルプ1.0%添加し、次いで表6に示す

紙力増強剤を対パルプ0.5%添加して攪拌し、均一に混合した。得られたパルプスラリー(pH6.5)を0.5%まで希釈し、タッピ・シートマシンにて坪量100g/cm<sup>2</sup>となるよう抄紙し、5kg/m<sup>2</sup>で2分プレス脱水した。次いで回転型乾燥機で100℃におい

て4分間乾燥し20℃、65%R. H. に24時間調湿した。また、前記(評価1:混合液の長期安定性)において澱粉とポリアクリルアミド誘導体の混合液を混合後15日間保存しておいたものについても同様の抄紙を行った。

【0044】紙の製造1で得られた紙について、T字剥離強度(g/cm)を測定した。結果を、表6に示す。

【0045】(T字剥離強度) J. Tappi No. 19-mに準じて測定した。

【0046】

【表6】

紙力増強剤	T字剥離強度 (g/cm)	
	翌日抄紙	15日後抄紙
無添加	34.1	33.8
製造例13	40.9	分散不良抄紙不可
実施例1	48.0	42.9
実施例2	44.7	43.6
実施例3	47.1	47.0
実施例4	42.6	42.9
実施例5	42.5	42.6
実施例6	43.3	42.3
実施例7	42.3	42.6
実施例8	42.6	39.1
比較例1	42.9	分散不良抄紙不可
比較例2	43.0	分散不良抄紙不可

【0047】(紙の製造2)紙の製造1において、pH調整剤として炭酸ナトリウムを添加せず、炭酸カルシウムを対パルプ20%添加(パルプスラリー中のカルシウムイオン濃度は100ppm)し、紙力増強剤として表7に示すものを用いたこと以外は紙の製造1と同様に抄紙した。

【0048】紙の製造2で得られた紙について、裂断長(km)を測定した。結果を表7に示す。

【0049】裂断長: JIS P8113に基づく紙及び板紙の引張強さ試験方法。

【0050】

【表7】

紙力増強剤	裂断長 (km)	
	翌日抄紙	15日後抄紙
無添加	2.85	2.88
製造例13	3.28	分散不良抄紙不可
実施例9	3.46	3.55
実施例10	3.41	3.59
比較例5	3.38	分散不良抄紙不可
比較例6	3.40	分散不良抄紙不可

【0051】(紙の製造3)段ボール古紙と雑誌古紙を1:1の重量比率で混合し、それをナイアガラ式ピーターにて叩解、カナディアン・スタンダード・フリーネス(C. S. F)420mlに調整したパルプに硫酸バンドを2%添加した後、表8に示す紙力増強剤を対パルプ0.5%添加して攪拌し、均一に混合した。得られたパルプスラリー(pH5.6、カルシウムイオン濃度280ppm)を0.5%まで希釈し、タッピ・シートマシンにて坪量160g/cm<sup>2</sup>となるよう抄紙し、5kg/m<sup>2</sup>で2分プレス脱水した。次いで回転型乾燥機で110℃において4分間乾燥し2℃、65%R. H. にて24時間調湿した。

20 【0052】紙の製造3で得られた紙について、比破裂強度(kPa)を測定した。結果を表8に示す。

【0053】比破裂強度: JIS P8112に基づく紙及び板紙のミューレン低圧形試験器による破裂強さ試験方法。

【0054】

【表8】

紙力増強剤	比破裂強さ (kPa)	
	翌日抄紙	15日後抄紙
無添加	238	235
製造例13	249	分散不良抄紙不可
実施例1	259	258
実施例4	266	268
実施例9	270	265
比較例2	262	分散不良抄紙不可
比較例3	258	分散不良抄紙不可